Communications Canada

Canadian Conservation Institute | Institut canadien de conservation

CCI Notes 17/2

The Diphenylamine Spot Test for Cellulose Nitrate in Museum Objects

Introduction

In his paper on the instability of cellulose nitrate adhesives, Koob (1982) describes the diphenylamine spot test for the detection of cellulose nitrate. This is a very common reagent and there are many recipes in the chemical literature. After studying several of these to determine the most suitable, a slight modification of Koob's reagent is recommended for the rapid detection of cellulose nitrate in any museum object or in any material proposed for museum or conservation use, not just adhesives.

Preparation of the Reagent

The reagent, a solution of 0.5% diphenylamine in 90% sulfuric acid, is prepared by slowly adding 90 ml of concentrated sulfuric acid to 10 ml of water with constant stirring, then adding this, in successive small portions, to 0.5 g of diphenylamine. Extreme caution must be exercised while adding the acid to the water. A substantial amount of heat is generated during this dilution. ALWAYS ADD ACID TO WATER SLOWLY WITH STIRRING TO PREVENT SPLATTERING. This operation should be carried out at a sink or near an abundant source of running water to clean up equipment or any spills. Spills should be flooded with water immediately.

The resulting test solution is very corrosive to both humans and artifacts. It can be stored for several years and remains effective even after it develops a slight brown or blue tinge. The quantity prepared (100 ml) is sufficient for several hundred tests. It should be stored in glass bottles bearing the label "0.5% Diphenylamine in 90% Sulfric Acid" and "Corrosive." Glass bottles with plastic (not metal) screw caps are acceptable ONLY IF the cap liners are resistant to 90% sulfuric acid. Paper, cork, rubber, and metal foil liners are useless. Polyethylene and polypropylene liners and caps are suitable.

Procedure for the Spot Test

From an unobtrusive part of the object take a tiny chip or scraping (smaller than a pin-head). Place it on a glass surface (such as a microscope slide) or a white glazed porcelain spot plate. If the reaction is to be carried out under a microscope this sample can be microscopic in size. Place a single drop of the reagent on the sample, using a pipette, eye-dropper or glass rod. Ensure that the reagent does not come in contact with the object itself. Appearance, within seconds, of a blue-violet stain on the sample which diffuses into the test drop indicates he presence of cellulose nitrate. No colour change, or the appearance of other colours such

1030 Innes
Ottawa, Canada
K1A 0C8
(613) 998-3721

Canada

89-06244/

as orange, yellow, brown, or green is a negative result, indicating that cellulose nitrate is absent. Wash all materials used during the test with water and discard carefully. Remember, the reagent is corrosive.

To become familiar with the test, and to provide a reference for colour and speed of reaction, test commonly available cellulose nitrate products simultaneously with the specimen. Collodion and some glues such a DUCO Cement, UHU All-Purpose Clear Adhesive and HMG Adhesive, test positive with the reagent and can be used as reference materials.

Interferences with the Test

This test is based on the oxidation of colourless diphenylamine to a quinoid-type blue dye by the action of oxidizing nitrogen oxide ions liberated from the cellulose nitrate by reaction with sulfuric acid (Maloney and Thornton, 1982). The presence of certain other oxidizing ions could cause a similar reaction, and, in fact, this property has been exploited in other analytical chemical procedures (Tomicek, 1951). Materials pigmented with compounds of oxidizing ions such a chromates (possible components of yellow, orange, or green pigments) could be a problem. There have also been reports of suppression of the test reaction by admixed resins including ester gums, copal, and other natural resins (Vollman, 1961). These admixtures usually occur only in varnishes and coatings, not in plastic objects.

This spot test was conducted on 30 samples from random museum objects, coatings, and adhesives. Each sample was also examined by infrared spectrophotometry (IR). All samples which were shown by IR to contain cellulose nitrate gave positive results with the spot test. All samples shown by IR not to contain cellulose nitrate tested negative. No problems with interferents occurred.

The test is very sensitive. It can be applied to any type of object that can be sampled to give a microscopic chip or scraping for testing. Tiny amounts of cellulose nitrate admixture or contamination (such as remaining traces of coatings or adhesives) can yield a positive test. The consequences of these "false positive" tests may be unnecessary, overly cautious treatment of some objects.

Suppliers

Diphenylamine and sulfuric acid are both readily available from standard chemical suppliers. Microscope slides and spot plates are available from standard laboratory equipment suppliers.

Diphenylamine:
Fisher Scientific Ltd.
Cat. No. 0-2611

J.T. Baker Chemical Co.
Cat. No. 1944

Sulfuric Acid:
Fisher Scientific Ltd.
Cat. No. A-300

J.T. Baker Chemical Co.
Cat. No. 9681

Microscope Slides:
Fisher Scientific Ltd.
Cat. No. 12-500

Spot Plates:
Fisher Scientific Ltd.
Cat. No. 13-745
Cat. No. 13-748B

References

Koob, Stephen P. "The Instability of Cellulose Nitrate Adhesives." *The Conservator* no. 6, 1982: 31-34.

Maloney, R.S. and Thornton, J.I. "Color Tests for Diphenylamine Stabilizer and Related Compounds in Smokeless Gunpowder." *Journal of Forensic Sciences* 7 no. 2, 1982: 318-329.

Tomicek, O. *Chemical Indicators.* Trans. Weir, A.R., Butterworths Scientific Publications, 1951: 171.

Vollman, H.F. "Detection of Nitrocellulose." *Journal of the Oil and Colour Chemist's Association* 44, 1961: 308-310.

by R. Scott Williams
Analytical Research Laboratory

Copies are also available in French.

Texte également publié en version française.

© Ministre des Approvisionnements et Services Canada 1989
No. de cat. NM95-57/15-4-1989F

March 1988

Communications Canada

Institut canadien de conservation

Canadian Conservation Institute

Notes de l'ICC 17/2

Test ponctuel à la diphénylamine pour déceler la présence de nitrate de cellulose dans les objets de musée

Introduction

Dans son article sur l'instabilité des adhésifs à base de nitrate de cellulose, Koob (1982) décrit un test ponctuel à la diphénylamine, qui permet de déceler la présence de nitrate de cellulose. La diphénylamine est un réactif très courant et les publications qui traitent de chimie font état de nombreuses formules. Après en avoir étudié plusieurs afin de déterminer laquelle était la plus appropriée, on recommande d'avoir recours, après l'avoir légèrement modifié, au réactif dont se sert Koob. On pourra ainsi détecter rapidement la présence de nitrate de cellulose non pas seulement dans les adhésifs mais dans tout objet de musée ou dans toute matière dont l'usage est recommandé dans les musées ou dans le domaine de la conservation.

Préparation du réactif

Le réactif est constitué d'une solution de diphénylamine à 0,5 %, mélangée à de l'acide sulfurique à 90 %. On le prépare en ajoutant lentement 90 mL d'acide sulfurique concentré à 10 mL d'eau, sans jamais cesser d'agiter; puis on ajoute cette solution, progressivement et par petites quantités, à 0,5 g de diphénylamine. Il faut être très prudent lorsqu'on ajoute l'acide à l'eau. Il se dégage une quantité importante de chaleur pendant la dilution du mélange. POUR ÉVITER LES ÉCLABOUSSURES, IL FAUT TOUJOURS AJOUTER LENTEMENT L'ACIDE À L'EAU EN AGITANT CONSTAMMENT. Cette opération doit être effectuée près d'un évier ou à proximité d'une source abondante d'eau courante, de façon à pouvoir nettoyer le matériel utilisé et éliminer toute trace de produit renversé involontairement. En cas d'accident, rincer immédiatement avec beaucoup d'eau.

Comme elle est très corrosive, la solution obtenue présente des risques pour les humains et pour les objets. Elle peut se conserver plusieurs années et garde son efficacité même après avoir pris une légère teinte brune ou bleue. La quantité préparée (100 mL) est suffisante pour plusieurs centaines d'essais. La solution doit être stockée dans des bouteilles en verre dont l'étiquette porte les mentions « diphénylamine à 5 % dans de l'acide sulfurique à 90 % » et « corrosif ». Les bouteilles en verre avec bouchons à vis en plastique (et non en métal) peuvent être utilisées SEULEMENT SI la garniture des bouchons résiste à l'acide sulfurique à 90 %. Les garnitures en papier, en liège ou en feuille métallique sont inefficaces; par contre, les garnitures et les bouchons en polyéthylène ou en polypropylène conviennent à cet usage.

1030 Innes
Ottawa, Canada
K1A 0C8

Canada

Mode opératoire

Sur une partie peu visible de l'objet, prélever un échantillon (de dimension plus petite que la tête d'une épingle) et le déposer sur une surface en verre (comme une lame de microscope) ou sur une plaque à godets en porcelaine émaillée blanche. Si l'on utilise un microscope, l'échantillon pourra être de taille microscopique. Déposer une seule goutte de réactif sur l'échantillon, à l'aide d'une pipette, d'un compte-gouttes ou d'une tige en verre. S'assurer que le réactif n'entre pas en contact avec l'objet. L'apparition sur l'échantillon, en l'espace de quelques secondes, d'une tache bleu-violet qui se répand dans la goutte déposée révèle la présence de nitrate de cellulose. Si la couleur ne s'altère pas ou si l'on ne voit pas apparaître d'autres couleurs, comme l'orange, le jaune, le brun ou le vert, le résultat est négatif, ce qui indique l'absence de nitrate de cellulose. Laver à l'eau tout le matériel utilisé au cours de l'essai et jeter soigneusement les eaux de lavage. Ne l'oubliez pas, le réactif est corrosif.

Pour se familiariser avec la méthode et pour se donner un point de référence en ce qui concerne la couleur produite et la vitesse de la réaction, analyser simultanément avec l'échantillon des produits courants qui renferment du nitrate de cellulose. Le collodion et certaines colles, comme la colle DUCO, l'adhésif transparent tout usage UHU et l'adhésif HMG, donnent des résultats positifs avec le réactif et peuvent être utilisés comme matières de référence.

Interférences

L'essai est basé sur l'oxydation de la diphénylamine. Ce produit incolore devient un colorant bleu de type quinoïde sous l'action des ions oxydants d'oxyde d'azote libérés lorsque le nitrate de cellulose réagit avec l'acide sulfurique (Maloney et Thornton, 1982). La présence de certains autres ions oxydants pourrait causer une réaction similaire. En fait, cette propriété a été exploitée dans d'autres méthodes chimiques d'analyse (Tomicek, 1951). Les matières pigmentées à l'aide de composés d'ions oxydants, comme les chromates (qui peuvent entrer dans la préparation de pigments jaunes, oranges ou verts), risquent de poser des problèmes. On a aussi signalé que la présence de résines ajoutées, comme les gommes d'ester, le copal et d'autres résines naturelles, peut empêcher la réaction de se produire (Vollman, 1961). En général, ces substances se rencontrent uniquement dans les vernis et les revêtements, et non dans les objets en plastique.

Trente échantillons d'objets de musée, de revêtements et d'adhésifs choisis au hasard ont été soumis à ce test ponctuel. Chaque échantillon a également été analysé par spectrophotométrie infrarouge (IR). Tous les échantillons qui, d'après les résultats de l'analyse IR, contenaient du nitrate de cellulose ont donné des résultats positifs, et tous les échantillons qui n'en contenaient pas ont donné des résultats négatifs. Il n'y a pas eu d'interférence.

L'essai est très sensible. Il peut être utilisé avec n'importe quel type d'objet sur lequel on peut prélever un échantillon microscopique. Toutefois, la présence de faibles quantités de nitrate de cellulose provenant d'un adjuvant ou dues à la contamination (causée, par exemple, par des résidus de revêtements ou d'adhésifs) peut donner un résultat positif, lequel, en réalité, est « faussement positif ». On pourrait alors faire preuve d'une prudence exagérée et inutile dans le traitement de certains objets.

Fournisseurs

On peut se procurer facilement de la diphénylamine et de l'acide sulfurique chez les fournisseurs de produits chimiques courants. Les lames de microscope et les plaques à godets sont en vente chez les fournisseurs de matériel de laboratoire courant.

Diphénylamine :
Fisher Scientific Ltée
N° de cat. : 0-2611
J.T. Baker Chemical Co.
N° de cat. : 1944

Acide sulfurique :
Fisher Scientific Ltée
N° de cat. : A-300
J.T. Baker Chemical Co.
N° de cat. : 9681

Lames de microscope :
Fisher Scientific Ltée
N° de cat. : 12-500

Plaques à godets :
Fisher Scientific Ltée
N° de cat. : 13-745
N° de cat. : 13-748B

Références

Koob, Stephen P. « The Instability of Cellulose Nitrate Adhesives », dans *The Conservator*, n° 6, 1982, p. 31-34.

Maloney, R.S. et Thornton, J.I. « Color Tests for Diphenylamine Stabilizer and Related Compounds in Smokeless Gunpowder », dans *Journal of Forensic Sciences*, vol. 7, n° 2, 1982, p. 318-329.

Tomicek, O. *Chemical Indicators*, trad. Weir, A.R., Butterworths Scientific Publications, 1951, p. 171.

Vollman, H.F. « Detection of Nitrocellulose », dans *Journal of the Oil and Colour Chemist's Association*, vol. 44, 1961, p. 308-310.

par R. Scott Williams
Laboratoire de recherche analytique

Texte également publié en version anglaise

Copies are also available in English

© Minister of Supply and Services Canada 1989

Cat. No. NM95-57/15-4-1989E

Décembre 1988